



TITLE:

ガス分子による電子廻折に就て

AUTHOR(S):

石川, 義興

CITATION:

石川, 義興. ガス分子による電子廻折に就て. 物理化学の進歩 1937, 11(5): 389-404

ISSUE DATE:

1937-10-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46112>

RIGHT:

ガス分子による電子廻折に就て*

石 川 義 興

緒 言—理 論—實驗方法—寫眞解析法—應 用

[I] 緒 論

電子と物質の衝突に関する研究は、遠く50年前に Lenard¹⁾ によつて行はれたが、これを物質構造の研究に應用したのは、前の實驗に後れること30年、下に記す三實驗以來である。

その第一は Davisson 及び Kunsman²⁾ によつて、polycrystalline nickel の表面で散亂された電子を觀測したことである。この實驗は後に、Davisson 及び Germer³⁾ の Ni の單一結晶によつて散亂された電子の實驗より、電子廻折中の干涉の效果を示すものであることが判つた。第二は de Broglie による波動説の提出である。第三は Heisenberg, Schrödinger による新しい量子力学の紹介であつて、これによつて原子及び分子による電子線の散亂角度及びその強さの間の關係が理論づけられるに至つた。

Davisson 及び de Broglie の論文發表後間もなく、電子廻折を結晶構造研究に應用することが Thomson⁴⁾、菊池氏⁵⁾ によつて試みられ、Thomson は金、銀、Al 及び種々なる物質に高速度電子(3萬—5萬ボルト)を衝擊して、電子線の波長が de Broglie の關係に従ふこと及び彼の撮影した粉末寫眞上の輪の直徑が X 線によつて以前に決定せられた種々の物質の構造の智識を基礎にして説明出来ることが判つた。菊池氏は雲母の薄片について、ほぼ同様な實驗を行つた。

1929年30年に Mott⁶⁾ は高速度電子と原子の間の作用に就て、使用に簡便な理論式を導いた次で Thomson⁷⁾ Mark 及び Wierl⁸⁾ は金屬薄片によつて生ずる電子廻折像中の輪の強度を比較して、電子に對する 原子構造因子 “atom form factor” を研究した。1931年には Wierl⁹⁾ は高速度電子を各化合物によつて廻折させて、甘藷の化合物の分子構造に関する研究の結果を發表した。その後ガス分子による電子廻折は分子構造研究に對する有効な武器として認められるに至つた。

電子廻折に関する研究部門は大體これを四大別出来る。第一は電子廻折によつて單一分子の構造の研究であつて、高速度電子を使用し、物質としてはガスを使用する。これは分子中に於ける原子の排列及び原子間の距離について研究するのを目的とする。電子的構造は大して影響しない。第二は1000ボルト以下の低速度電子と單原子ガスとの作用について研究する部門で、原子中に於ける電子の分布が重要な題目である。興味ある問題としては角散亂函數によつて定義される原子の切断面及び原子の電離及び勵起等である。第三としては高速電子による固體特に結晶質粉末や金屬及び礦物の單一結晶、結晶性並びに非結晶性有機物質及びその表面の層による廻折を生ずとする。これについては新し型の廻折現象が觀察されてゐる。此處に於ても興味の中心は原子配列にある。電子は X 線に比して透過力小なる爲表面の特性研究に便である。第四は前に取扱はれない理論的方面即ち電子の分極に関する理論並びに實驗及び物理恒數の決定、de Broglie の關係の高速度電子に就ての實驗等之である。

* 本紹介は Reviews of Modern Physics の1937年1月號に所載の Brockway の論文に基いて要譯したものである。

電子廻折に於ける研究は分子構造研究上の多年の懸案である幾何學的異性體、脂肪族炭素誘導體の bond の四面體的配列、ベンゼン環の planer な性質、種々な元素原子に關する化學的 bond 間の角度及び更に最近化學的に結合せる原子の核間距離と bond の他の性質例へば電子的構造、force constant、解離エネルギー、電氣能率等の性質間の關係に關する最近の問題に對して直接解答を與へる。多くの構造化學の問題を解く必要上この方面は大なる進歩を遂げた。

〔II〕 理 論

原子の彈性散亂について

假に電子線が電磁場の作用の及ばぬ空間を一定の方向に運動し、原子に依つて、散亂される場合を考へる。この際原子をポテンシャルが零でない小さい球對稱な空間の小部分と考へ、中心から距離 r にある點のポテンシャルを $V(r)$ で記す。

電子線の散亂の實驗の際に、散亂原子から距離 r にある面積 ds 上に單位時間に達する散亂電子數を測定する。この計算の際に只一つの散亂原子があるものと考へる。 ds に達する電子の數は面積 ds に比例し、 ds と散亂原子間の距離の自乗に逆比例する。即ちその數は原子中心に於て ds に對する立體角 $d\omega$ に比例する。今角 θ だけ散亂されて立體角 $d\omega$ 中に入つて ds 上に達する電子について考へる。

立體角 $d\omega$ 中に散亂される電子の數は入射線の單位面積に就ての電流に比例する。 N 箇電子が入射線中に單位時間に單位面積を通過するものとする。單位時間に角 θ だけ散亂されて立體角 $d\omega$ 中に散亂される電子の數は

$$NI(\theta)d\omega$$

である。 $I(\theta)$ は計算せんとする函數である。 $I(\theta)d\omega$ は面積のディメンジョンを有し、これを立體角 $d\omega$ に散亂される有效斷面 (effective cross-section) と云ふ。

今 Schrödinger の波動式を用ひて

$$\nabla^2\psi(x,y,z) + (8\pi^2m/h^2)(W - V(x,y,z))\psi(x,y,z) = 0 \quad (1)$$

この場合原子の中心が座標の中心に定められてゐる。解 ψ は座標 x, y, z の函數で、 $|\psi|^2$ は入射及び散亂線の電子の分布を表はす。 W は電子線を生ずるために電子を加速するに用ひられるポテンシャルである。 V は原子を構成する荷電物體と電子の相互作用によるポテンシャルを表はす。この場合 $V(r)$ が $\frac{1}{r}$ より速やかに零に收斂するものと假定する。電子線が z 軸を左から右に速度 v を持つて運動すると考へて、この電子線を平面波 $\exp(ikz)$ をもつて表はす。 k は $2\pi mv/h$ に等し。この波は單位容積に就て、電子密度が 1 なることを示す。故に單位時間には單位面積を v 箇の電子が流れることになる。この波動が原子によつて散亂され、點 (r, θ, ϕ) に於ける振幅を $r^{-1}f(\theta)e^{ikr}$ とすれば、 $f(\theta)$ は求める函數である。點 (r, θ, ϕ) に於ける小面積 ds を通過する電子の數は單位時間に $vr^2ds|f(\theta)|^2$ である。それ故に入射線として假に只一つの電子が單位時間に單位面積に落ちるとすれば、單位時間に、立體角 $d\omega$ 内に散亂される電子の數 $I(\theta)d\omega$ は $|f(\theta)|^2d\omega$ に等し。

故に、

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2$$

θ と $\theta + d\theta$ の間に散亂される粒子の數は

$$|f(\theta)|^2 2\pi \sin\theta d\theta \quad \text{となる。}$$

原子から大なる距離 r に於て、入射波及び散亂波を表はす波動方程式の解 ψ を見出すのが目的であるが、大なる距離 r に對しては、次の如く置ける。

$$\psi \sim e^{ikz} + r^{-1} e^{ikr} f(\theta) \quad (2)$$

第一項は e^{ikz} は z 軸に沿って進む入射平面波を表はし, 自由電子に関する波動式

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3)$$

式の解である. 式(3)は古典波動式で W の函数として表はされる k^2 は波長に關係する.

$$k^2 = 8\pi^2 m W / h^2 = 4\pi^2 / \lambda^2$$

運動のエネルギーを速度と質量で表せば de Broglie の關係 $\lambda = h/mv$ が得られる.

(1) 式を次の如く書き直せば

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = (8\pi^2 m / h^2) V \psi \quad (4)$$

上式の一般解は次式で表はされる.

$$\psi = \psi_0 - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{8\pi^2 m}{h^2} V' \psi' d\tau' \quad (5)$$

但し ψ_0 は式(3)の一般解として表はされる.

(5)式に於ける積分が散亂波を表はし得るならば, 積分の数値は次の如く解釋出来る.

\mathbf{r}' は容積單位 $d\tau'$ への方向をとるベクトル, $d\tau'$ はその容積中に散亂物質を含んでゐる. 容積要素 V 及び ψ' は $V(x', y', z')$ 及び $\psi(x', y', z')$ を表はす. 即ち積分項は \mathbf{r} の位置にある點に於ける散亂波の振幅及び相を示す. この小波は $d\tau'$ 内にて散亂され單位距離に於て振幅 $(2\pi m/h^2)$

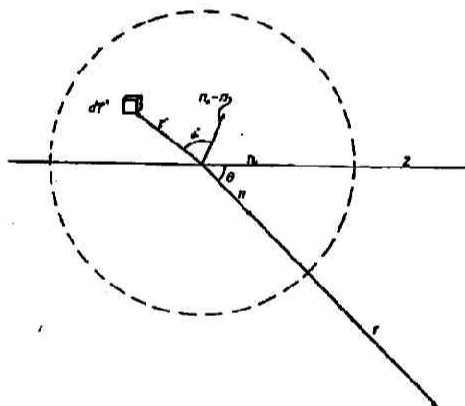
$V' \psi' d\tau'$ を示す. この積分は全散亂物體に依つて生ずる小波の總和で, その範圍は 0 を除く $V(x', y', z')$ の全體を含む. ψ_0 は(3)式の解であつて, z 軸の方向に進む無限平面波を示す.

(5) 式中で肩にダツシュのついてゐる座標は原子に關し, ついてゐないのは散亂波に關す. 第一圖はこの座標の關係を示す.

(5) が解となる條件は積分項が適當な漸近形を有することである. 原子より觀察點までの距離 r は r' に比して非常に大きい故に,

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \sim r - (\mathbf{r}/r) \cdot \mathbf{r}'$$

と置き得る.



第一圖

積分は次の如くなる,

$$-\frac{2\pi m}{h^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int \exp(-ik(\mathbf{r}/r) \cdot \mathbf{r}') V' \psi' d\tau' \quad (6)$$

随つて, 大なる r に対する(5)の漸近形は(2)の形になる. 但し

$$f(\theta) = (2\pi m/h^2) \int \exp(-ik(\mathbf{r}/r) \cdot \mathbf{r}') V' \psi' d\tau' \quad (7)$$

(7) 式を求めるに當つて Born の近似式が用ひられた. これは速い電子にのみ真で, 波は散亂中心で大なる散亂をしなかつたといふ假定のもとに成立するのであつて,

$$\psi' \sim \psi_0' = e^{ikz'}$$

なることを示す.

次に \mathbf{n}_0 を z 軸上の單位ベクトルとすれば

$$\mathbf{z}' = \mathbf{n}_0 \mathbf{r}' \quad \text{又} \quad \mathbf{r}/r = \mathbf{n} \quad (8)$$

(8)を(7)に代入すれば

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int \exp(ik(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})\mathbf{r}') V' d\tau' \quad (9)$$

θ は \mathbf{n} \mathbf{n}_0 のなす角である故に, $\mathbf{n}_0 - \mathbf{n} = 2 \sin \frac{\theta}{2}$

故に $k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})\mathbf{r}' = 2k(\sin \frac{\theta}{2})r' \cos \alpha'$

α' は \mathbf{r}' と $\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}$ のなす角である. このベクトルを極座標の軸として

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^\infty e^{i2k(\sin \frac{\theta}{2})r' \cos \alpha} \times V(r) r^2 dr \\ &= \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} V(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (10)$$

但し $s = 2k \sin \frac{\theta}{2} = 4\pi \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) / \lambda$

然るに $V(r)$ 原子の電場によるポテンシャルであるから, 次式の如く原子間の電荷密度を以て表はせる.

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{|\phi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (11)$$

第一項は Ze なる荷電を有する核によるもの. ϕ は電荷の球面分配をもつ原子の Schrödinger の式の解である.

この(11)式を(10)式に入れて積分して,

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{8\pi^2 me^2}{h^2} \frac{1}{s^2} \left[Z - 4\pi \int_0^\infty |\phi(r)|^2 \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \right] \\ &= \frac{8\pi^2 me^2}{h^2} \frac{Z - F(\theta)}{s^2} \quad s = 4\pi \frac{\sin \theta/2}{\lambda} \end{aligned} \quad (13)$$

但し $F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty |\phi(r)|^2 \left(\frac{\sin sr}{sr} \right) r^2 dr$

この問題の完全解は

$$\phi = e^{ikx} + (8\pi^2 me^2 / h^2) (e^{ikr} / r) (Z - F) / s^2 \quad (14)$$

F は X 線の原子散乱因子と一致する, この数値は表¹⁰⁾ になつてゐる.

$F(\theta)$ は s が増すほど 0 に近づく, 随つて波長の短い(速度の早い電子)且つ大なる角度で散乱せられるものは, その散乱は主として核によつてなされる. 換言すれば原子を通過する電子中, 核に近く通るものほど大なる角度で散乱せられる.

分子による弾性散乱

電子線が氣體分子によつて, 散乱せられる時は, 入射線は種々な向きにある氣體分子に衝突する. 随つて氣體分子の密度が少ないときは, 互に無關係に, 電子を散乱する. 故にこの散乱を計算するには, 初めに, 定つた方向をもつ一つの分子について, その散乱効果を計算して, 次でこれを全ゆる方向に及ぼして, その結果を平均する. 散乱中の分子の運動は無視することが出来る.

今 n 箇の原子から成る一つの分子を考へて, その各々の原子について, (14)の式が成立し, 電子を各々廻折し, その際各原子の V 函数は相互に影響を受けず且つ球對稱であるとする. こ

ルギーに変化を蒙ることがある。かゝる現象がおこる際に散亂される電子線は如何なる影響を受けるかを見るのは興味ある問題である。分子構造の研究に電子廻折を應用するときに、散亂波間の干渉の問題即ち分子構造に基く干渉の影響が非弾性散亂中に於ても現れる事が特に興味がある。この問題の實驗的觀察は凡ての非弾性行程の綜合效果に關して行なはれる。分子が凡て或る一定の狀態に勵起されて、電子は凡て同一波長變化で廻折するときに干渉¹³⁾の影響が見られる。しかし凡ての可能な狀態の勵起が考へられた時には、全效果は散亂線中に干渉を生じない。衝突する電子のエネルギーが電子的變化を勵起するに要するエネルギーよりも少なる時は電子構造を變化することなく、最初の狀態より振動及び廻轉のエネルギーの大なる狀態に分子を勵起し得る。高速電子(即ち分子中の最重原子の最大電離電壓より大なるエネルギーをもつ電子)に對して、小數の不連續な段階に散亂分子を勵起することは不可能である。随つて、斯る場合には、非弾性散亂は非干渉的となり、分子構造に基く廻折影響は起らない。

分子の非弾性散亂の綜合的效果に對して未だ何等の處理が行なはれておらぬ。しかし原子を各々處理して、分子中の全原子に就て綜合計算して得られるものと大差なきものと考へられる。この方法は Morse¹⁴⁾ によるもので、Heisenberg によつて得られた X 線の非干渉散亂函數を用ひて、これを高速電子に適用して、各電子による廻折に對して、項 $(\sin \theta/2)^{-1}$ を乘じた。

波長變化を考慮に入れた廻折波の強度は一般に

$$I(\theta) = \sum_i A_i^2 \frac{k_i}{k_0} \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp(i(\mathbf{k}_i \mathbf{n} - \mathbf{k}_0 \mathbf{n}_0) \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right]^2 \quad (18)$$

\mathbf{r} 原子中の電子の座標、 \mathbf{r}' 衝突電子座標、 k_0, k_i 衝突前後の波數即ち $2\pi/\lambda_0$ 及び $2\pi/\lambda_i$ に相當す。 $\phi(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r})$ 衝突前後の電子狀態を表はす波動函數。V は原子場中に於ける衝突電子のポテンシャル、 \mathbf{n}, \mathbf{n}_0 は散亂及び入射線の方向の單位ベクトル、 i は勵起された特殊狀態を示す。綜合は全ゆる可能な勵起狀態に就て行なはれた。添付 0 は分子の基本狀態を示す。

Morse は高速電子に就て $k_i = k_0$ として(18)の式を解いた。その結果は

$$I(\theta) = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \left\{ \frac{(Z-F)^2}{s^4} + \frac{S(v)}{s^4} \right\} \quad (19)$$

第一項は弾性的に散亂された波の強度に對して得られた式である。第二項は $S(v)$ を含む。 $S(v)$ は非變調散亂函數 (incoherent scattering function for Xrays) これは Heisenberg によつて得られたものである。

氣體分子になる高速電子の廻折に對する完全な式は

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \left\{ \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin s_{ij}}{s_{ij}} + \sum_i \frac{S_i}{s^2} \right\} \quad (20)$$

上式を以て表はされる。 $I(\theta)dw$ は單位時間に立體角 dw 内に散亂される電子の數。 I_0 は單位時間に入射線中單位面積を横切る電子の數、

$f(Z-F)/s^2$ 電子に對するに原子散亂因子

Z 原子番號、

$F = 4\pi \int_0^\infty |\phi(r)|^2 ((\sin sr)/sr) r^2 dr$ X 線に對する原子散亂因子 (atomic scattering factor for X ray)

$s = 4\pi \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) \lambda$, r_{ij} 分子中の i 番目と j 番目の原子間距離

S 非弾性散亂函數(表示されてゐる)¹⁵⁾

温度の影響

氣體分子によるX線廻折の際に、原子の熱振動による影響が James¹⁶⁾ によつて研究された。彼の理論的處理の結果は電子廻折に適用されうる。

James は二原子分子及び XY_4 型の四面體形分子に就て、その分子内の原子間距離の變化の自乗の平均に就て計算し、且つ CCl_4 , $SiCl_4$ に就てスペクトル觀測によつて得たる數値を用ひて、種々の温度に於ける原子間距離の自乗の平均を得た。これが強度に及ぼす變化は小さくて $100^\circ C$, $300^\circ C$ の $SiCl_4$ の寫眞中に温度の影響を見出し得なかつた。氣體分子による電子廻折に於て温度の影響は少なることは明らかである。

最近 Degard 及び Pierard 及び Van der Grinten¹⁷⁾ の論文によれば、 CCl_4 の電子廻折の廻折量の外部の量に就て、その強さについて、理論値と實驗値と一致せしめるためには、温度による補正が必要である。何れにしても、電子廻折を原子間距離の測定に用ふるには温度の影響は大して問題にならぬ。

尙高速度電子を使用する故に相對的補正を必要とする。波長が de Broglie の式に於て、計算するには、電子の質量を相對的質量にて表はすを要する。

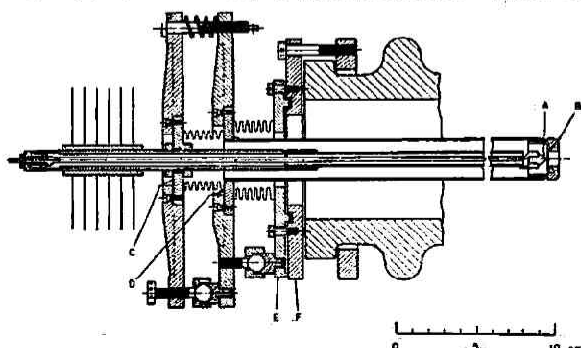
[III] 實驗方法

氣體分子による明瞭な電子廻折像を得んには、種々な條件が必要であるが、次の諸點は特に肝要である。即ち電子速度が一定なること。電子線が一定なること。電子線と氣體分子が衝突する場所の容積を出来るだけ小さくすること。随つて装置の他の場所で氣體分子による電子の散亂を減ずる爲に高度真空中の實驗を必要とする。像の記録に寫眞乳劑を用ふる時にはX線その他の放射線を防ぐのを必要とする。

Wierl によつて工夫された型の装置が一般的なものとなつてゐる。装置は大別すると電子管と乾板を入れてある廻折装置とに別けられる。電子管は陽極の中を通じてゐる細孔によつて、廻折装置に連絡してゐる。細孔は電子線を一定の方向をとる様にする役目を持つ。電子を廻折させる氣體分子を装置内へ導く噴出孔の構造は種々研究されてゐる。

電極としては、冷熱何れの極も用ひられてゐる。何れも夫々の特性を有してゐるが熱陰極の方が電子線の焦點を結び易い、又空間電荷や電壓を獨立に制御出来るし、氣體分子を漏洩させてこれを循環させる必要なく、定常な放電が出来る。又陽極消費される割合が少ない。電子を加速するのに、整流してない交流電壓を使用出来る。

第三圖には Brockway が使用した装置の一部を示してある。



第三圖

A は陰極で、毛ピン型の太さ 0.007 インチのタングステン線である。B は冠形をなし、その直径 $\frac{3}{8}$ インチ 深さ $\frac{1}{4}$ インチ、電子を1インチ離れた陽極に焦點を結ばせるのに使用する。これには B を A に対し200ボルト 負になる様に bias 電壓をかけると 焦點が結ばれる様になる。この際に 陽極上の焦點が直径1耗位になる様に bias 電壓と電極の位置を加減する。

C, D, E, は夫々絶縁體によつて装置を維持し、それを加減することによつて、陰極のみを前後に、或は陽極に対して電子管全體を動かし調節出来る。

電子電流中の電子が同一の速度を持つ様に種々な工夫がせられてゐる。第一は變壓器を使用する方法である。これは bias 電壓を利用して電流の電子に同一速度を持たせることが出来る。第二は磁場を利用する方法であるが、これは電流の一部しか使用出来ぬから能率が悪い。一番よいのは、高價であるが、高壓用の真空管と蓄電器を使用して直流を電子管にかける方法である。真空管を使用すると、電壓の變動が非常に少く 0.1% 以下になる。第二の長所は寫眞撮影の時、電壓の測定が出来て、これから電子の波長が計算出来る。

波長測定は次式によつて計算出来る。

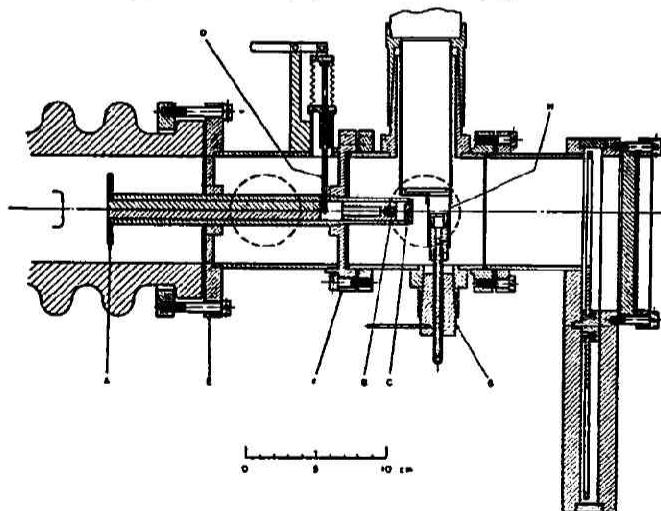
$$\lambda = \left(\frac{150}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h}{m_0 e} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \frac{eV}{600 m_0 c^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \text{cm} \\ = \left(\frac{150}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + 9.834 \times 10^{-7} V \right\}^{-\frac{1}{2}} \text{\AA}$$

第二の測定法は金の薄片を用ひて電子廻折寫眞をとると輪が得られる。この輪の位置はX線によつて取つた寫眞と同一の位置を示す、正方結晶に關する Bragg 關係

$$\lambda = \left(2a_0 \sin \frac{\theta}{2} \right) / (h^2 + k^2 + l^2)$$

によつて各輪に対する波長が得られる。 a_0 は單位立方體の稜の長さ、金の場合には 4.070 \AA

θ は廻折角、 k, l, h は反射面の Miller の指數である。



第 四 圖

第四圖は第三圖に連絡してゐる。即ちAは陽極で直徑0.2mmの孔が真中にあつて、この孔は管の入口でその長さは15cmある。B, Cは夫々直徑0.4mm 0.8mmの孔で、電子を方向づけるのに役立つ。Dは電子線に対してシャッターとして用ひられる。E, Fは上の装置を維持してゐる。Gは栓で、それには0.3mmの孔のある管がその中を通つてゐる。氣體分子はそこを通つて装

置内に入る。Hはポンプに連結した管で、そこに電子が通れる様に二つの孔があいてゐる。管は高度眞空ポンプに通じてゐて、Gを通つた氣體分子を廻折區域外で電子線と作用する機會をなくするに役立つ。

若し氣體が 50°C 以下で、非常に低い蒸氣壓を有する時には、種々の工夫がなされてゐる。de Laszlo¹⁸⁾ は 1000°C 迄上りうるガスの吹口が付けて、それに取はすしの出来る圓筒形の爐がくつゝいてゐる様な装置を作つた。この装置は多く使用せられてゐるが、ガスが連續的に多量に装置に入るので、この點種々改良せられてゐる。Coslett¹⁹⁾ はガスの凝縮をより有效にする

工夫をした。

Sceman²⁰⁾ は固体に使用出来る廻折装置を作り後、これを Wierl の工夫に随つて氣體に使用出来る様に改良した。Grethier²¹⁾ はこれを使用して氣體の電子廻折實驗を行つてゐる。



第五圖

[IV] 寫眞解析法

定量的強度測定

電子廻折に於ける強度を測定するには觀測値及び理論値間に正確な定量的な比較を行ふ方法及び寫眞に據つて定性的に強度を測定する二つの方法が考へられるが、前者は一般に行はれて居らぬ。その理由は、此れを行ふには電子を見出す電氣的な装置が必要になる。かゝる装置を電子廻折装置内に置くには技術的に困難であるし且つ實用されてゐる

電氣的な装置をこれに用ひると廻折點に充分近づけねばならぬ。廻折角の小範圍内に電子の凡てを集めるので、方向に依る強度の差を區別する事は出来ぬ故である。

寫眞を使用すると、此れに反して、全廻折像を同時に撮影し、極めて小なる角度の差による強度の變化を見分けられる。廻折像の特定の廻折角の位置が分子の大きさ決定に用ひられる故に、廻折像の正確な像の形を知る方が像の定量的な強度測定より大切である。この意味から寫眞が特にこの目的に適してゐる。電子廻折像の大體の量的強さは、寫眞乳劑によつて測定する事が出来る。即ち電子の寫眞乳劑に對する作用が實驗せられてゐる。

速度の早い電子に對しては、Reciprocal の法則（寫眞密度が光の強さと曝寫時間の積の函數である）が成立する。但しこの時曝寫の時間は百倍以上變化せぬ事が必要である。かゝる廻折像についても、可視光線の場合と同様に、特性曲線が成立し、その直線部分は charge の十倍から百倍までの増加範圍に相當する。電壓を増すと對比は増加し、曲線の inertia は減少する。この曲線の飽和は、電子にかけられる電壓が多ければ、charge の少なる點に於いて達せられる。この効果は十萬ボルト附近に於いて極大となる。それ以上では逆に減少する。かゝる特種な實驗に用ひられる寫眞乾板に對する特性曲線は、電子の速度及び非常に電子速度が速い場合には、乾板の種類及び厚さに關係する。

實驗によれば、ガス中の電子廻折に用ひられる電子速度にて研究せられた寫眞乳劑の數種のものは、曝寫の五十倍より百倍の變化に對してその特性曲線は、0.2より1.5最大2.0までの黒變を示した。實際上0.2以下の黒變は、microphotometer では測定不正確であり、2.0の黒變はそれ以上の乾板は知られてゐない。然るに、廻折電子の強さは、或る化合物に於ては、その廻折角の範圍に於て千倍以上も強さを變ずる。定量的強度測定は、曝寫時間を色々變へて寫眞を取つて、その範圍に付て試みる事が出来るが廻折像の外部の黒さを測定する事は出来ない。此れは外部の黒さを、microphotometer で測定出来る程、黒さを高めると像が不明瞭になる。CCl₄による像は7番目以上は、microphotometer で測定されて居らぬが、目では12番目のものも見える。

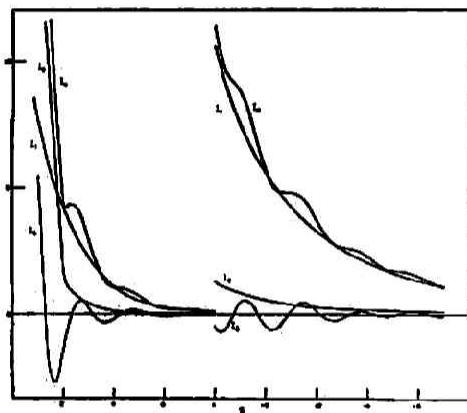
CCl₄ の理論的強度曲線

今、電子廻折像の理論的強度を求める一例として、CCl₄を例に取る。強度の計算には明確な

分子の假定を必要とする。CCl₄ の雙極能率を持たない點及び、有機化學者に常に考へられる如く、炭素原子の四面體説に従つて、C 原子を中心にして、Cl 原子が正四面體の頂點にあるものとして、式 (20) を計算すれば、

$$I = K \left\{ f_C^2 + f_{Cl}^2 \left(4 + 12 \frac{\sin 2.87 s}{2.87 s} \right) + f_C f_{Cl} 8 \frac{\sin 1.76 s}{1.76 s} + \frac{S_C}{s^4} + \frac{4 S_{Cl}}{s^4} \right\} \quad (21)$$

Cl-Cl 及び C-Cl の距離は I が s の函数として計算出来る様に、一定の數値が選ばれる。但し $\frac{\text{Cl-Cl の距離}}{\text{C-Cl の距離}} = 1.633$ は幾何學的形體より定まる。幾何學的形體が正しい時には、絶對的大さは實測強度曲線にそれが調和する様に座標を移して決定出来る。幾何學的に正しくない時にはかゝる事は出来ない。



第 六 圖

(21)式に於ける各項の比較的重要を示すために、弾性原子散亂(coherent atomic scattering)、分子散亂(molecule scattering)、非弾性原子散亂(incoherent atomic scattering) が各々別に plot されたのが第六圖である。

各部分は下の如し。

$$I_1 = f_C^2 + 4f_{Cl}^2 \quad \text{coherent atomic scattering}$$

$$I_2 = \frac{S_C}{s^4} + 4 \frac{S_{Cl}}{s^4} \quad \text{incoherent atomic scattering}$$

$$I_3 = f_C f_{Cl} 12 \frac{\sin 2.87 s}{2.87 s} + f_C f_{Cl} 8 \frac{\sin 1.76 s}{1.76 s} \quad \text{molecule scattering}$$

$$I_4 = I_1 + I_2 + I_3$$

$$K=1 \quad F=\text{Pauling Sherman の研究値}^{10b)}$$

$$S=\text{Bewilogua の表より採る値}^{10)}$$

先に述べた如く、全廻折角に互る理論及び観測像の強度の比較は行はれて居らぬ。その理由は強度の量的測定が困難であるためである。 $s=2.3$ に於ける第一の極大から $s=25$ 第10番目の極大に至る全強度の變化は、4.3から0.0027に變化する。その比は1600:1である。

更に重要な理由は molecular scattering は全強度の一部分なので全體のエネルギーは、molecular scattering curve の變化に敏感ではない。

それ故に構造決定には理論と實驗間の molecular scattering curve の大きさの變化に敏感な比較をする事が必要である。この目的には曲線の明瞭な段の附近に於て行はれてゐる。この段の所に分子散亂の極大が事實存在する。(第六圖の段) 正確な理論曲線は観測せられた曲線上に的確な特徴ある形及び位置を再現し得る筈であるから分子の大きさを曲線の段の所で決定すると、可成り正確にゆくものである。Pauling 及び Brockway は benzene の構造の研究に於て、理論曲線を、microphotometer 上の曲線に書き直して、此れを實測曲線と比較して benzene は正六角形であり炭素原子間の距離は1.39Å である事を見出した。

尚更に良い方法としては、理論曲線上を特徴づける多くの點をえらんで、その s の値よりして寫眞上の相當する點を關係づける方法である。定量的な強度は用ひられずとも、定性的な強度の効果は理論實驗の比較に用ひられる。かゝる方法は理論的強度を用ふるよりは勞が少ない。その理由は、背後の影響が測定に大した關係がないからである。

目 測 的 方 法

此の方法は最初 Wierl¹⁹⁾ によつて用ひられた。實際廻折像寫眞を目で見ると、帯狀の環の數列が見える。これは寫眞中の極大極少に相當する。實際には極大極少は存在しない。目は陰響紙を通過する光の全量に感じないで、寧ろ全量と通過する光量の變化の比に感ずるのである。

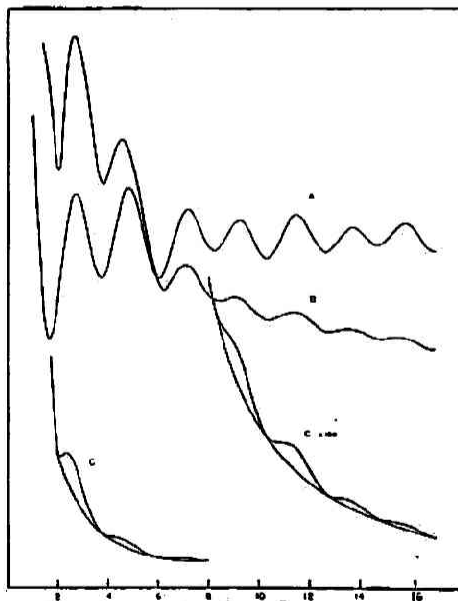
これに關しては Pauling 及び Brockway²²⁾ の詳細な研究がある。この考へ方は單に寫眞が目に見える理由を説明するだけではなくて、目は分子廻折曲線 I_s が全體の強さに及ぼす影響を擴大する事即ち視覺的の帶狀は分子構造を特徴づける事を説明してゐる。

上の様な考へ方をすると、かゝる視覺像に對して考察すべき理論曲線は下の如く書き直し得る。例へば CCl_4 を例にとると、

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{mol}}}{I_{\text{atomic}}} &= \frac{I_s}{I_1 + I_2} = \frac{f_{\text{Cl}}^2(12 \sin 2.87 s)/2.87 s + f_{\text{C}} f_{\text{Cl}}(8 \sin 1.76 s)/1.76 s}{f_{\text{C}}^2 + 4f_{\text{Cl}}^2 + (S_{\text{C}} + 4S_{\text{Cl}})/s^4} \\ &= \frac{(Z-F)_{\text{Cl}}^2(12 \sin 2.87 s)/2.87 s + (Z-F)_{\text{C}}(Z-F)_{\text{Cl}}(8 \sin 1.76 s)/1.76 s}{(Z-F)_{\text{C}}^2 + 4(Z-F)_{\text{Cl}}^2 + S_{\text{C}} + 4S_{\text{Cl}}} \end{aligned} \quad (22)$$

(22)を單純にすると、

$$I = \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} = Z_{\text{Cl}}^2 \frac{12 \sin 2.87 s}{2.87 s} + Z_{\text{C}} Z_{\text{Cl}} \frac{8 \sin 1.76 s}{1.76 s} \quad (23)$$



第 七 圖

第一表 四氯化炭素 カメラ距離=12.19cm $\lambda=0.0604 \sim 0.0619 \text{ \AA}$

寫 眞 番 號	極 大	極 少	s(calc)	s(obs)	C-Cl
13	1		2.73	2.870	(1.675)
19		2	3.65	3.789	(1.697)
19	2		4.82	4.912	(1.727)
19		3	6.04	6.064	(1.752)

第七圖のAは(23)式から計算されたものを示す。この圖に於てその曲線の形は第六圖の I_s の分子廻折曲線によく似てゐる。A圖は4番6番の極大が5番7番の極大より落ちてゐるのは、寫眞に現はれてゐる特性を示してゐるが角を増すと減少すると云ふ寫眞の傾向は現はさない。

理論上の點は、上の理論曲線より求められ、實驗的な點は、原板の極大極少の輪の半徑を測定してそれより s の値を求めて理論値と比較する。

19	3	4	7.16	7.144	(1.764)
19			8.22	8.224	(1.759)
19	4	5	9.22	9.263	(1.751)
19			10.27	10.33	(1.752)
19	5	6	11.48	11.44	(1.765)
16			12.64	12.58	(1.767)
16	6	7	13.69	13.65	(1.765)
10			14.71	14.71	(1.760)
10	7	8	15.76	15.81	(1.756)
4			16.92	16.89	(1.764)
4	8	9	18.10	18.02	(1.768)
2			19.18	19.07	(1.771)
2	9	10	20.18	20.14	(1.763)
1			21.17	21.22	(1.756)
1	10		22.37	22.34	(1.762)
平 均					(1.760)

第一表の最後の項の値は $\frac{s_{\text{cal}}}{s_{\text{obs}}} \times 1.76$ として得られる。

この方法によると分子の大きさを決定出来るがその形は分らない。数箇の model を用ひた場合にその選擇をするには、model に相當する理論曲線が寫眞に現はれる定性的な特徴を示す様に選擇する必要がある。即ち正しい model は各々別々の點を合致するは勿論、強さの分配に關しても一致しなければならぬ。この點は目測法が勝れてゐる點である。

通過する光の明るさが、その點の兩側で著しく異なるときは極大密度の點を定めるのに、寫眞測定に主觀的な誤りが生ずる。これは St. John と Ware²⁰⁾ によつて最初に研究されたものである。第一表に示される最初の二三の輪の測定に誤差が常に見出されるのは、この効果によるものである。即ち F 因子を用ひる必要なく用ひられる式は

$$I = \sum_i A_i \left(\frac{\sin a_i x}{a_i x} \right) \quad (24)$$

A_i a_i は恒數であり $\frac{\sin x}{x}$ は Sherman の表²¹⁾ があるが最近 $\frac{\sin ax}{ax}$ ²²⁾ が長い紙に印刷されてゐる。十數項を含む(24)の如き式は三四時間で0.2づつ $s=20$ まで計算出来る。

目測法の利點は、(1) 應用が簡單なること、從つて多くの物質を研究するのに便利である。(2) 可成りの範圍の廻折角に互つて、定性的強さの關係を廣く利用出来ること、これは model の選擇に信がおけることになる。(3) 普通の方法より極大極少の數を多く利用出来るから、分子の大きさを簡々に決定する數が多く、model を選擇する數が増し、外側の輪は内側のものより model の變化に敏感である。缺點は主觀的な誤りに氣を付けねばならぬ事である。

Microphotometer 法

この方法は全理論強度曲線を作つて、その點を寫眞の microphotometer に依る記錄の點と關係づける仕方である。理論強度曲線は、實驗すべき物質の model に就いて、計算して第七圖の C の様に表はされる。凹凸のない流暢な脊線が理論曲線の下側に切線となる様に引かれる。かくしてその曲線上の點を實驗上の點と關係づける方法は、下に記す三つの方法がある。

(1) Maxwell, Hendrick, Mosley²³⁾ は流暢な脊線と理論曲線とが圍む面積を直線に依つて二等分する様な點の位置を求めた。

(2) Cosslett²⁷⁾ 等は各面積に於て脊線より一番高い理論曲線上の點を求めた。

(3) Brockway 及び Pauling²⁹⁾ は切線の切點を求めた。

(4) Degard Grinten²⁹⁾ は原子廻折曲線を背線として、これを理論曲線との交點を micro photometer curve 上の對應點として使用した。

第二表にその結果を示す。

第二表 理論的 CCl_4 曲線上の相關的の比較

極大	z^2	I_4	I_4	$I_4 s^2$
		面積二等分	最高點	
1	2.73	2.65	2.6	2.65
2	4.82	4.70	4.6	4.56
3	7.16	7.12	7.1	7.15
4	9.22	9.18	9.2	9.10
5	11.48	11.47	11.5	11.5
6	13.70	13.66	13.7	13.6
7	15.76	15.75	15.8	15.6

觀測値より得た s の値と理論的に得た s の値の比較は第一表に示された目測法と同様な方法で行はれた microphotometer 記録と實驗から得た電子線の強さの間には差が見られるが、この差は s の値を擇ぶ上には大して参考になり得ない程度である。

model を擇ぶ方法は前項の目測方法と同様な注意を要するが、全理論曲線を使用する方法は分子構造上の變化に餘り敏感ではない、この方法の利

點は、主觀的な誤りを避けられる方法であるが、一般に目測法より取扱ふ點の數が少ない、特に外部の像は microphotometer では記録出来ないので分子構造の小變化に敏感でない、最も不便な點は、目測法に比して計算の困難な點である。

償却法

電子線の強度が急に減少するのを防ぐために種々の方法が講ぜられてゐる。其中最も有效なのは、Maxwell, Hendrick 及び Mosley²⁶⁾ によつて提唱せられた理論及び實驗強度曲線（後者は密度測定方法によるもの）に s^2 を乗する方法である。第七圖 B がこれに相當する。この乗因數は變動を極大極少の形に變ずる。その結果、曲線は目測法の時と同様のものになる。（第七圖 A）

CCl_4 に關してこの方法で求められた値が第二表の最後の欄に記してある。

この他、Coslett²⁷⁾ は廻折像の内側の二つの輪の測定の際に常に生ずる偏倚を研究するのに、次の方法を用ひた。即ち原板に現れる背後線 (back ground curve) の影響を相殺する様な償却乾板を作つた。この償却乾板は豫め microphotometer による記録よりもとの陰畫の背後線を知り、それを同一形の吸收溶液の cell を作つてそれを通過した光を寫眞の乾板に作用して償却乾板を作る。

かくして償却乾板が作られると、これにもとの陰畫を重ねてそれを他の乾板に寫す。background 効果が償却された乾板は背後線 (background) より強度曲線の偏倚した陽畫であつて原乾板と明るさが逆になつてゐる。それより得られる極大極少は理論的な點と關係づけられる。かくして得られた原子間距離は microphotometer 法による外側の輪から得られた値とよく一致する。彼によれば廻折像の内側の輪を普通の取り扱ひをする事によつて、生じてくる誤差は内側では強度が多いため、寫眞の乳劑が飽和する爲に起るのだと云つてゐる。

Trendelenburg²⁹⁾ は別に原陰畫の寫しを作る際に rotating sector を使つて background を償却した。

Sear³⁰⁾ によつて作られた contrast microphotometer を用ひられてゐるが、この裝置は寫眞の密度よりは寧ろ密度の傾斜を記すもので、理論強度曲線の一次微分を示す曲線と一致する。強度曲線上に於ける特性點(特に變化點)の位置を明らかにする。この方法は benzene, CCl_4 の寫眞に應用されて満足な結果を與へてゐる。

Radial distribution 法 (経分布法)

既に述べられた方法は豫め model を假定してこれを実験式に比較する方法であるが, Pauling 及び Brockway³¹⁾ によつて考へられたこの方法にては model を必要としない。電子廻折寫眞より廻折能力の分配函数が計算せられる。

この函数は距離 r と r 離れた場所の容積因子による廻折能の積として現はされる。電子は主として原子核によつて廻折せられる故に、この函数の極大に相當する r の値は分子内の原子間距離を現はす。(17)式によつて與へられる理論強度は次式の如し。

$$I(s) = K \sum_i \sum_j f_i f_j (\sin sr_{ij}) / s r_{ij} \quad (25)$$

上の式は分子は各分離した原子よりなり、その總和は各原子について行はれた。

更に一般的な式として分子全體が連續的な廻折能の分布をもつものとし、次式が得られる。

$$I(s) = K' \int_0^\infty (r^2 D(r) / s^4) (\sin sr / sr) dr \quad (26)$$

この式では原子による散亂因子の積が $\frac{r^2 D(r)}{s^4}$ なる函数で置換へられた。

この式を書きかへて、

$$s^5 I(s) = K' \int_0^\infty r D(r) \sin sr dr$$

$$r D(r) = K'' \int_0^\infty s^5 I(s) \sin sr / s ds$$

即ち

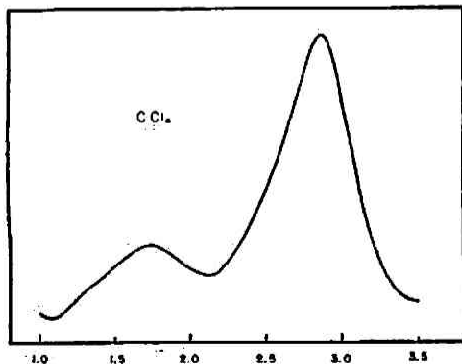
$$D(r) = K'' \int_0^\infty s^6 I(s) (\sin sr / sr) ds \quad (27)$$

これを書き換ると

$$D(r) = \sum_k I_k \left(\frac{\sin s_k r}{s_k r} \right) \quad (28)$$

各項は廻折像上に觀測される各輪によつて表はされる。

s_k は k 番目の輪の s の値、 I_k はその強度の概算値、 $D(r)$ は $\frac{\sin ax}{ax}$ の表を用ひて計算出来る。(28)式の適用範圍は原報に詳細せられてゐるが $D(r)$ 曲線中に於ける極大の位置は I_k の値の



第 八 圖

變化に對しては殆んど影響されない。原子間距離は主として觀測される輪の直徑によつて、主として決定される。 $D(r)$ 曲線中最も明確な極大は1%の正確さで原子間距離を決定する。他の極大による決定は一般にこれより不正確である。第八圖は寫眞上の十箇の極大を用ひて作られたはつきりした極大2.86 Å は Cl-Cl の距離であり小さい方の嶺は C-Cl の距離1.76 Å に相當する。この方法は有效であるが、完全な構造を決定出来ぬ。それは決定される原子間の距離の數が、少ないためである。又少し違つた距離が分子中に一緒にあると、この分配曲線は區別出来ないが、他方この方法は parameter の範圍を制限する。原子の廻轉群を有する分子や、model 選擇上に定量的な強度推定を必要とする分子を取り扱ふには非常に優れた方法である。

分子中に一緒にあると、この分配曲線は區別出来ないが、他方この方法は parameter の範圍を制限する。原子の廻轉群を有する分子や、model 選擇上に定量的な強度推定を必要とする分子を取り扱ふには非常に優れた方法である。

分子構造の決定

構造研究の一般的方法は上述せられたが、實際にこれを行ふには、寫眞を撮ると第一にすべきことは、寫眞像の濃淡の位置を目でみて s を決定し、その濃淡の強さを目で見分けて、これを用ひて radial distribution function によつて原子間距離を決定する。別に model を假定してこの理論強度曲線を計算し、これを上の radial distribution function に合ふ様に model を定めるのである。最も正確に行ふには實驗理論の強度を角變數 s の全體に互つて合はす事であるがこれは勞力が大變であるので、理論及び實驗の廻折像の各々の點を關係づける方法が用ひられる。この方法には目測法と microphotometer 法の二つがある。これらの方法に就いては各々前項に述べた利害點がある。

或る種の構造は正確に決定出来ない事がある。その例は Cl-O 、³³⁾ 及び S-O 、^{32), 34)} で、中心の原子が兩端の原子より廻折能が大きいと、 Cl-O(S-O) の干渉項が主として廻折像を決定して、 60° から 180° 迄の bond のなす角の變化に伴ふ O-O 項の變化の影響が殆んどその理論強度曲線上に認められない。radial distribution 法によつてすら、角度が大體決定されるにすぎぬ。一般に軽い原子と重い原子からなる分子は、その軽い原子間の距離は正確に決定出来ない。随つて水素原子の位置は決定出来ない。水素原子は廻折曲線の計算の時には無視出来ないが、比較的大なる位置の變化をしても、その曲線上に殆んど影響は見出せない。原子數の多いほど完全な構造決定は不可能である。これは理論強度を現はす種々の parameter の組み合わせが複雑になつてくる爲である。三つ以上の parameter の決定は困難である。廻折法を他の方法より得た結果と共に用ひると多くの複雑な分子の研究が出来る。

〔V〕 應 用

電子廻折は多くの化合物の分子構造の研究に用ひられた。化學的構造及び特種な應用に就て得られた結果を二三紹介すると

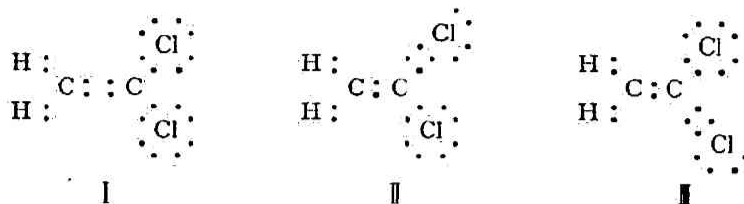
Wierl³⁴⁾ は 1,2 dichloroethylene の cis-trans 型を研究して、區別を明らかにした。最近の研究によれば Cl-Cl の距離は cis にては 3.22\AA trans にては 4.27\AA なることが判つた。

同じく Wierl³⁵⁾ は bond 間の角度を廣く研究して炭化水素の炭素原子の single bond のなす角は $(109^\circ 28')$ で正四面體形なることを知つた。不均齊に位置する原子の場合にはこの値から偏倚することが研究され dichloromethane, chloroform³⁶⁾ の場合には Cl-C bond 間の爲す角は 3% 大になることが明らかになつた。

三價の五屬元素 N , P , As を含む化合物に於て、その構造はピラミツド型をなしてゐる。その bond 間のなす角は 100° から 110° をなす。例へば $\text{N(CH}_3)_3$, PF_3 , PCl_3 , AsF_3 , AsCl_3 但し P_4 , As_4 ³⁷⁾ の場合は四面體形をなし bond は 60° である。酸素原子 bond 角が OF_2 , Cl_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, 14-dioxane, 44'-diiododiphenyl ether, paraldehyde, CH_3ONH 。に就て研究されたがその角度は 100° から 118° で附加する原子及び原子團によつて異なる。

bond の長さの測定は角度の問題より重要である。bond の長さは bond に與る化學元素のみならず、作られる bond の型をも特徴づける。所與の bond 型に對する原子半径が表³⁸⁾ につくられてゐて、所與の型の bond が各元素原子間に作られた時に、二箇の元素の半径の和が原子間距離を現はす。逆に bond の長さを知れば bond の型が何であるか判る。

次に興味あるのは resonance の問題である。即ち dichloroethylene³⁹⁾ の bond の型については下の三つが可能である。



在來の考へ方による dichloroethylene の bond 配置は I で示される. II, III の配置も可能である. こゝにては二重結合は C-Cl bond に見出される. 若し I が定常な状態な分子を表すとすると C-C の距離は 1.38 Å になる. これは ethylene 型化合物に一般に見られる値である. C-Cl の距離は chlorinated methane に於ける様に 1.76 Å になる.

II, III は定常状態をあらはさないが, II, III が若し可成り存在してゐるとすると, bond の長さの観測値は I に示された長さと異なつてくる. II, III は物理的には區別はないから C-Cl bond は同一である. 若し I, II, III が同一の重要性があるとすると bond の長さは 1.64 Å になる. しかるに實測値は C-C は 1.38 Å, C-Cl は 1.69 ± 0.02 Å を示す. この結果は I が分子構造の適當な式でないことを示す. bond の長さと二重結合の間の經驗的關係は C-Cl bond の 14% は二重結合で 86% は單結合であることを示す. これは三つの可能な二重結合の位置の間の resonance によつて解釋せられ, 各々の位置にある時間は上に示された%から決定出来る.

かゝる共鳴現象は他の分子に就ても多くその例をみる.

文 献

- 1) Lenard, P., *Ber. Berl. Akad.*, 1893.
- 2) Davison, C. J., & Kunsmen, C. H., *Phys. Rev.*, **22**, 242 (1923).
- 3) Davison, C. J., & Germer, L. H., *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
- 4) Thomson, G. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **117**, 600; **119**, 651 (1928).
- 5) Kikuchi, S., *Jap. J. Physics*, **5**, 83 (1928).
- 6) a) Mott, N. F., *Proc. Camb. Soc.*, **25**, 304 (1929).
b) *Proc. Roy. Soc. [A]*, **127**, 658 (1930).
- 7) Thomson, G. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **125**, 352 (1929).
- 8) Mark, H. & Wierl, R., *Z. Physik*, **60**, 741 (1930).
- 9) Wierl, R., *Ann. Physik*, **8**, 521 (1931).
- 10) a) James, R. W., & Brindley, G. W. *Z. Krist.*, **78**, 370 (1931); (b) Pauling, L., & Sherman, J., *ibid.*, **81**, 28 (1932).
- 11) Debye, P., *Ann. Physik*, **46**, 809 (1915).
- 12) Elirenfest, P., *Amsterdam Acad.*, **23**, 1182 (1915).
- 13) Massey, H. S. W. & Mohr, C. B. O., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **135**, 258 (1932).
- 14) Morse, P. M., *Physik. Z.*, **33**, 443 (1932).
- 15) Bewilogua, *ibid.*, **32**, 740 (1931).
- 16) James, R. W., *ibid.*, **33**, 737 (1932).
- 17) Degard, C., Pierard, J., & van der Grinten, W. *Nature*, **136**, 142 (1935).
- 18) de Laszlo, H., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **146**, 662 (1934).
- 19) Cosslett, V. E., *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 981 (1934).
- 20) Seemann, H., *Ergeb. techn. Roentgenkunde*, **3**, 95 (1933); *Z. Physik*, **92**, 270 (1934).
- 21) Grether, W., *Ann. Physik*, **26**, 1 (1936).
- 22) Pauling, L., & Brockway, L. O., *J. Chem. Phys.*, **2**, 867 (1934).
- 23) St. John, C. E., and Ware, L. W., *Astrophys. J.*, **44**, 35 (1916).
- 24) Sherman, J., *Z. Krist.*, **85**, 404 (1933).
- 25) Maxwell, L. R., Hendricks, S. B., & Mosley, V. M., *J. Chem. Phys.*, **3**, 699 (1935).
- 27) Cosslett, V. E., *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 981 (1934).
- 28) Degard, C. & Van der Grinten, W., *Bull. Soc. Roy. Sci. (Liege)* No. 4-5, 1 (1935).
- 29) Trendelenburg, *Naturwiss.*, **21**, 173 (1933); Trendelenburg & Franz, *Veroff. Siemens Konzern*, **13**, 48 (1934).
- 30) Sears, F. W., *J. Opt. Soc. Am.*, **25**, 162 (1935).
- 31) Pauling, L., & Brockway, L. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2684 (1935).
- 32) Cross, P. & Brockway, L. O., *J. Chem. Phys.*, **3**, 821 (1935).
- 33) Brockway, L. O., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19**, 303, 868 (1933).
- 34) Wierl, R., *Physik. Z.*, **31**, 366 (1930).
- 35) „ *Ann. Physik*, **13**, 453 (1932).
- 36) Sutton, L. E. & Brockway, L. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 473 (1935).
- 37) Maxwell, L. R., Hendricks, S. B., & Mosley, V. M., *J. Chem. Phys.*, **3**, 699 (1935).
- 38) Pauling, L., & Huggins, M. L., *Z. Krist.*, **87**, 205 (1934).
- 39) Brockway, L. O., Beach, J. V., Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2693 (1935).